



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Zastosowanie epoksykonazolu do dezynfekcji wybranego obiektu XVI-wiecznego pochodzącego z kolekcji Biblioteki Fundacji Wiktora hr. Baworowskiego we Lwowie

**Author:** Agnieszka Bangrowska

**Citation style:** Bangrowska Agnieszka. (2017). Zastosowanie epoksykonazolu do dezynfekcji wybranego obiektu XVI-wiecznego pochodzącego z kolekcji Biblioteki Fundacji Wiktora hr. Baworowskiego we Lwowie. "Forum Bibliotek Medycznych" (R. 10, nr 1 (2017), s. 242-251)



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



Dr Agnieszka Bangrowska  
Katowice – US

## **ZASTOSOWANIE EPOKSYKONAZOLU DO DEZYNFEKCJI WYBRANEGO OBIEKTU XVI-WIECZNEGO POCHODZĄCEGO Z KOLEKCJI BIBLIOTEKI FUNDACJI WIKTORA HR. BAWOROWSKIEGO WE LWOWIE**

### **Abstract**

Library collections kept under bad climatic conditions are subject to microbial destruction mainly being attacked by mold and fungi. The paper becomes brittle, porous, and consequently the chemical changes resulting in the depolymerization of cellulose, disintegrates and the holes are formed in the paper. The assessment of microbiological hazards was carried out on the selected collection: "Rozwiązanie Pięćdziesiąt y dwu Qęstiy Ministrow Nowoewangelickich, Iezuitom zadanych ... – Wszystko znowu ... przeyrzano. – y powtore wydano" from the Library collection of the Wiktor Foundation hr. Baworowskiego in Lviv. This collection showed traces of microorganisms through visible discoloration, stains, stains, dirt. The microbiological examination consisted of squeezing the sterile tissue of the pages of the pages and book covers that were the most vulnerable to the mycelium. The paper was transferred to the Petri dishes with the base according to the Hat and Sabouraud. Samples were incubated at 24°C for 14 days and then the mycelium species was determined. Epoxiconazole of appropriate concentration was used as a new generation of disinfectant using a separator method, ie a paper soaked with solution, and every 20 sheets of paper were transferred. The book was placed in foil and left for 14 days. After this time, mycelium was tested again. The analysis showed no mycelium spores. Epoxiconazole proved effective fungicide. Safe for man, environment and paper.

### **Streszczenie**

Zbiory biblioteczne przechowywane w niewłaściwych warunkach klimatycznych ulegają zniszczeniu mikrobiologicznemu głównie są atakowane przez grzyby pleśniowe i owady. Papier staje się kruchy, porowaty, a co za tym idzie w wyniku przemian chemicznych w wyniku których następuje depolimeryzacja celulozy, rozpada się i powstają dziury w papierze<sup>1</sup>. Ocenę stopnia zagrożenia mikrobiologicznego wyko-

---

<sup>1</sup> Strzelczyk Alicja: Mikrobiologiczne zniszczenia zbiorów bibliotecznych. Przyczyny i objawy destrukcji. *Studia bibliologiczne*. 1997 T. 10 s. 90-92

nano na wybranym zbiorze pt: „Rozwiązanie Pięćdziesiąt y dwu Quęstiy Ministrow Nowoewangelickich, Iezuitom zadanych ... – Wszystko znowu ... przeyrzano. – y powtore wydano” z kolekcji Biblioteki Fundacji Wiktora hr. Baworowskiego we Lwowie. Zbiór ten wykazywał ślady działalności mikroorganizmów poprzez widoczne przebarwienia, zacieki, plamy, zabrudzenia. Badanie mikrobiologiczne polegało na odcisnięciu sterylnej bibuły miejsc tych stron i okładek książki, które stanowiły miejsce najbardziej zagrożone grzybnia. Bibułę przenoszono na szalki Petriego z podłożem według Czapka i Sabourauda. Próbkę inkubowano w temperaturze 24°C przez 14 dni, a następnie określono gatunek grzybni. Jako nowej generacji związek chemiczny do dezynfekcji zastosowano epoksykonazol o odpowiednim stężeniu stosując metodę przekładek tj. bibułę nasączoną roztworem i przekładano co 20 kartek papieru. Książkę umieszczono do folii i pozostawiono na 14 dni. Po tym czasie ponownie wykonano badania na obecność grzybni. Analiza wykazała brak zarodników grzybni. Epoksykonazol okazała skutecznym środkiem grzybobójczym. Bezpiecznym dla człowieka, środowiska i papiera.

## Wprowadzenie

Szesnastowieczne zbiory biblioteczne stanowią najcenniejszą i najciekawszą część starodruków Biblioteki Fundacji Wiktora hr. Baworowskiego. Znajdujemy w niej również zakupiony księgozbiór z Biblioteki hr. Zygmunta Czarneckiego z Ruśca i Gogolewa w Wielkopolsce co ma duże znaczenie dla Ludzi kultury całego Lwowa.

Kolekcja Wiktora hr. Baworowskiego we Lwowie została założona i ufundowana w połowie XIX wieku przez polskiego mecenasa nauk, bibliofila, tłumacza i poetę – hrabiego Wiktora Baworowskiego. Jego kolekcji stanowiła ok. 60 tysięcy tomów zbiorów w tym książki, rękopisy, ryciny. Zbiory te od 1900 roku były publicznie dostępne w formie biblioteki fundacyjnej. W czasach okupacji zbiory zostały przekazane do ówczesnej Lwowskiej Filii Biblioteki Akademii Nauk USRR, a następnie do II Oddziału Staatsbibliothek Lemberg, obejmującego także bibliotekę Ossolineum. Również pewna część zbiorów została przekazana do Krakowa i na Dolny Śląsk<sup>2</sup>. Obecnie znajdują się m.in. w Bibliotece Narodowej w Warszawie. Od roku 1945 większa część jej kolekcji jest gromadzona w Lwowskiej Narodowej Naukowej Bibliotece Ukrainy<sup>3</sup>. Do badań mikrobiologicznych wytypowano dzieło XVI-wieczne, którego autorem był Junga Adrian pt: „Rozwiązanie Pięćdziesiąt y dwu Quęstiy Ministrow Nowoewangelickich, Iezuitom zadanych ... – Wszystko znowu ... przeyrzano. – y powtore wydano”. Adrian Junga był profesorem teologii (1550-1607), pochodzenia szkockiego, urodził się w Płońsku. Uczył się w Płońsku, potem jako jezuita w Pułtusk, w Wiedniu, Krakowie. Pracował na dworze biskupa płockiego Piotra Myszkowskiego, toczył dysputy i polemiki religijne m.in. o ofierze mszy św. z Janem Caprinusem i Erazmem Glicznerem.

<sup>2</sup> Kolekcja Wiktora hr. Baworowskiego [online] [dostęp 25 listopada 2017]. Dostępny w World Wide Web: <https://www.us.edu.pl/wspolne-dziedzictwo>

<sup>3</sup> Ossolineum [online] [dostęp 25 listopada 2017]. Dostępny w World Wide Web: <https://www.us.edu.pl/wspolne-dziedzictwo> <https://ossolineum.pl/index.php/aktualnosci/zbiory-lwowski/>

## Ocena mikrobiologiczna

Degradacja zbiorów bibliotecznych jest powodowana różnymi czynnikami zewnętrznymi, do których należą zbyt wysoka wilgotność względna powietrza, wahania temperatury czy zanieczyszczenia panujące w pomieszczeniach bibliotecznych. Parametry te muszą być kontrolowane w sposób ciągły w bibliotekach, magazynach przez służby techniczne biblioteki. Z odczytanych danych powinny być sporządzone raporty przez Laboratorium Zakładu Konserwacji Zbiorów Bibliotecznych<sup>4</sup>. Gdy wilgotność względna przekracza 60% zbiory mogą być zaatakowane przez grzyby pleśniowe. Papier w miejscu, w którym rozwija się grzybnia, staje się łamliwy, cienki, porowaty, a w końcu w wyniku depolimeryzacji cząsteczki celulozy rozpada się i powstają ubytki<sup>5</sup>.

W celu dokonania oceny mikrobiologicznego zagrożenia księgozbioru należy oznaczyć żywotność zarodników. Mogą one przy zawilgoceniu zbioru szybko się rozwinąć i zniszczyć podłoże na którym bytują<sup>6</sup>.

Ocenę stopnia zagrożenia mikrobiologicznego wykonano na druku z kolekcji szesnastowiecznej dawnej Biblioteki Fundacji Wiktora hr. Baworowskiego we Lwowie. Wybrany tom wykazywał wyraźne ślady działania mikroorganizmów, czyli widoczne różnego rodzaju przebarwienia, zaplamienia, obecność zacieków, zabrudzeń, deformacji zarówno na okładce, stronie tytułowej czy na kolejnych stronach zbioru (fotografia 1, 2).

Przed pobraniem prób na ocenę mikrobiologiczną również przeprowadzono pomiar stopnia kwasowości na badanym obiekcie w miejscach:

- stronie tytułowej (sześć punktów w tym pięć zlokalizowanych w narożnikach karty tytułowej a jeden w środku),
- na kartkach w środku bloku książki (cztery pomiary w dowolnym otwartym miejscu, dwa w części zadrukowanej i dwa w części nie zadrukowanej).

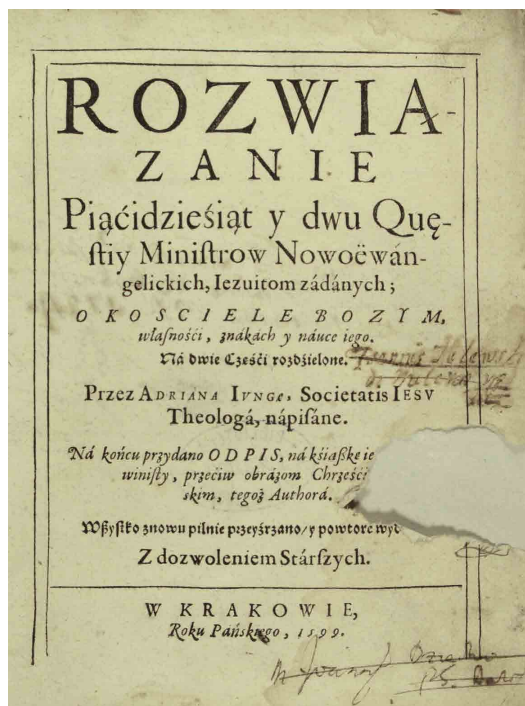
Do wyznaczenia współczynnika pH zastosowano nieinwazyjną metodę kontaktową z użyciem pH-metru Elmetron CX-741, z elektrodą zespoloną OSH10-00 z opcją automatycznego ustalenia końca pomiaru. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy zmierzonym pH na karcie tytułowej (pH 6,15) a środkiem bloku (pH 6,18). Badany zbiór jest nieznacznie zakwaszony.

Po przeprowadzeniu kontroli pH przystąpiono do badań mikrobiologicznych. Wolumin opisany został przez cztery próbki mikrobiologiczne, pobrane z grzbietu i przedniej okładziny oprawy, przedniej wyklejki lub karty tytułowej i środkowej karty z bloku książki. Badanie w bloku książki, wyklejki lub karty tytułowej, oprawy polegało na odcisnięciu wilgotnego, sterylnego krążka bibuły o średnicy 6 cm w miejscach widocz-

<sup>4</sup> Bronisław Zyska: *Ochrona zbiorów przed zniszczeniem*. Katowice 1998

<sup>5</sup> Alicja Strzelczyk: *Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie*. Toruń 2004

<sup>6</sup> Alicja Strzelczyk: *Charakterystyka zniszczeń mikrobiologicznych w zabytkowych książkach. Notes konserwatorski*. 1998, s. 36-50



Fot. 1. Strona tytułowa badanego zbioru.  
Źródło: opracowanie własne

Fot. 2. Okładka badanego zbioru.  
Źródło: opracowanie własne





nej działalność mikroorganizmów. Z grzbietu pobierano próbkę sterylnym wacikiem od jego strony wewnętrznej zawierającej klej introligatorski poniżej kapitałki. Bibułę jak i próbkę wacikową przenoszono na szalkę Petrygo o średnicy 12 cm zawierającą pożywkę agar na brzecze w ilości 10 cm<sup>3</sup>. Próbkę z danego miejsca pobierano pięć razy. Następnie szalki inkubowano w cieplarni w temp. 26°C<sup>7</sup>.

W badaniach oceny mikrobiologicznej założono, że maksymalny przedział czasowy, po którym grzybnia zarosnie całą szalkę wynosi 21 dni. Przyjęto również, że jeśli w ciągu 7 dni inkubacji powstanie grzybnia o średnicy 3 cm, świadczyć to będzie o najwyższym stopniu zagrożenia czyli o obecności w badanym materiale żywej grzybni. Z kolei rozrost grzybni do średnicy 6 cm po 14 dniach inkubacji, stanowiło zagrożenie średnie, co kwalifikowało zbiór do profilaktycznych zabiegów dezynfekcyjnych. Nierównomierne i niecałkowite pokrycie szalki przez kolonie rzędu kilku milimetrów po 21 dniach inkubacji świadczyć będzie o występowaniu nieaktywnych form zarodnikowych<sup>8</sup>.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zakażenie grzybami pleśniowymi nie jest równomiernie zlokalizowane w zbiorze. Najwięcej koloni wyrosło na szalkach zawierających próbki pobrane z wyklejki oraz karty tytułowej, a zdecydowanie mniej ze środka bloku książki. Ponadto rozwój koloni był znacznie szybszy, a kolonie miały znacznie większe rozmiary. Z kolei najslabiej zaobserwowano wzrost koloni grzybów (mała liczebność) na szalkach z próbkami z bloku książki, które rozwijały się tylko przez pierwsze dni inkubacji, a następnie wzrost wyhamowywał (tabela 1.).

Miejsce pobrania próbki	Liczba szalek na których wyrosły kolonie	Procentowy udział szalek zainfekowanych w odniesieniu do całej próby
wyklejka lub karta tytułowa	20	31,7
grzbiet	18	28,6
przednia okładzina oprawy	15	23,8
blok książki	10	15,8

Tabela 1. Liczba zainfekowanych szalek

Źródło: opracowanie własne

Następnie badania zostały uzupełnione o analizę jakościową oznaczając wyizolowane grzyby do gatunku. Badania mikroskopowe potwierdziły obecność: *Aspergillus*

<sup>7</sup> Agnieszka Bangrowska (Bakalarz): Microbial assessment of the conservation status of the selected library collections from the Skałeczna Library in Kraków. *Zesz. Nauk. Wyz. Szk. Zarz. Ochr. Pr. Katow.* 2015 Nr 1 s. 33-36

<sup>8</sup> Leonard Ogierman: *Konserwacja zabytkowego materiału bibliotecznego krakowskich paulinów na Skalce*. Katowice 2005, s. 19

*Versicolor*, *Aspergillus Niger* van Tieghem, *Penicillium Chrysogenum*, *Chaecetomium globusom*, *Penicillium Funiculosum* (tabela 2.).

Rodzaj grzyba \ Materiał	Papier	Skóra	Pergamin	Kleje zwierzęce i roślinne
<i>Penicillium chrysogenum</i>	x	x	x	
<i>Penicillium funiculosum</i>	x	x		
<i>Aspergillus niger</i>	x	x		
<i>Aspergillus versicolor</i>	x	x	x	x
<i>Chaecetomium globusom</i>	x	x		

Tabela 2. Wyizolowane grzyby z badanej próby zabytkowego zbioru bibliotecznego  
Źródło: opracowanie własne

Spośród oznaczonych gatunków na wszystkich rodzajach materiałów widać, że pięć występuje w papierze i skórze. Dwa rodzaje na pergamin jeden gatunek na klejach. Analiza potwierdziła obecność grzybów pleśniowych. W celu zniszczenia kolonii grzybów wprowadzony nowy związek do dezynfekcji tego zbioru, którym jest epoksykonazol pochodny związków 1,2,3-triazolowych. Związek ten działa podobnie jak przebadany przez mnie epoksykonazol zapobiegawczo i interwencyjnie w ochronie zbiorów bibliecznych<sup>9</sup>. Ponadto epoksykonazol posiada silniejsze działanie od tebukonazolu. Blokuje syntezę składników błon komórkowych grzybów, w wyniku czego ich komórki obumierają. W szeregu badań wykazuje on najwyższą aktywność – w odróżnieniu od innych triazoli, które szybko przemieszczają się ku powierzchni papieru, pozostawiając pozostałe strony książki na krótki czas ochrony, epoksykonazol wolno przemieszcza się w papierze, dzięki czemu chroni ją całą przez długi czas<sup>10</sup>. Skuteczność epoksykonazolu wzmacnia połączenie go z fenpropimorfem, który należy do grupy morfolin. Substancje aktywne tego typu działają systemicznie w papierze, charakteryzują się dobrym wchłanianiem i – co najważniejsze – działają w niskich temperaturach czyli w warunkach jakich przechowywana jest książka. Połączenie epoksykonazolu i fenpropimorfem w umożliwi szybkie działanie niezależnie od warunków panujących w laboratorium i bibliotece czy czytelnii<sup>11</sup>.

<sup>9</sup> Agnieszka Bangrowska: Możliwości zastosowania substancji grzybobójczych z praktyki rolniczej do zwalczania *Penicillium chrysogenum* jako modelowego rodzaju grzyba bytującego w zbiorach bibliecznych. *Toruńskie Studia Bibliologiczne*. 2017, nr 1 (18) s. 77-80

<sup>10</sup> Dietrich Kramer: Sterol Biosynthesis and Anti-Feeding Compounds. Berlin 2004

<sup>11</sup> Melanie B. Klix, Joseph-Alexander Verreet, Marco Beyer: Comparison of the declining triazole sensitivity of *Gibberella zeae* and increased sensitivity achieved by advances in triazole fungicide development. *Crop Protection*. 2007 T. 26 s.683-690

## Część doświadczalna

Aby aktywność grzybobójczą epoksykonazolu odnieść do zabytkowego materiału bibliotecznego, należy w pierwszej kolejności wykonać badania, pozwalające określić dla tej substancji wartość tzw. współczynnika  $LD_{50}$  w stosunku do wybranego wyizolowanego materiału grzybowego. Współczynnik ten wyznacza dawkę substancji aktywnej, przy zastosowaniu której połowa zwalczanej populacji ulega zniszczeniu. Jej wartość liczbową stanowi podstawę do sporządzenia cieczy roboczej o takim stężeniu, które zapewni skuteczne zwalczanie chorób grzybowych zabytkowego pergaminu, skóry, tkaniny czy papieru. W celu wyznaczenia tego współczynnika przygotowano szereg stężeń izopropanolowych roztworów epoksykonazolu. Roztwory te w objętości  $1\text{ cm}^3$  mieszano z  $100\text{ cm}^3$  pożywki, sporządzonej z agaru na brzoździe i wlewano do szalek Petriego. Na zestaloną pożywkę nakładano wyizolowaną grzybnę np.: *Chaecetomium globosum*. Stężenia składnika aktywnego w odniesieniu do  $1\text{ cm}^3$  pożywki mieściły się w zakresie od  $10^5$  do  $10^2\text{ ng/cm}^3$  pożywki. Liniowy wzrost grzyba kontrolowano co 24 godz., aż do całkowitego porośnięcia szalki kontrolnej, zawierającej zestaloną pożywkę z  $1\text{ cm}^3$  izopropanolu<sup>12</sup>.

## Wyniki badań i dyskusja

Aktywność grzybobójczą epoksykonazolu wobec *Chaecetomium globosum* przedstawiono w formie współczynnika  $LD_{50}$ , a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 3.

Dawka [ng/cm <sup>3</sup> ]	Log dawki	Średnia wartość średnicy wzrostu grzybni [mm]	Procent skuteczności grzybobójczej [%]	Probit	Ułamek śmiertelności grzybni	Wzór wartości funkcji probit dla danej w kolumnie 6”=ROZKŁAD. NORMALNY.S.OD-W(x)+5”
2000	3,301	28	7	3,524	0,07	3,524
4000	3,602	25	17	4,046	0,17	4,046
8000	3,903	21	30	4,476	0,30	4,476
16000	4,204	15	50	5,000	0,50	5,000
32000	4,505	7	77	5,739	0,77	5,739
64000	4,806	–	100	–	1	–

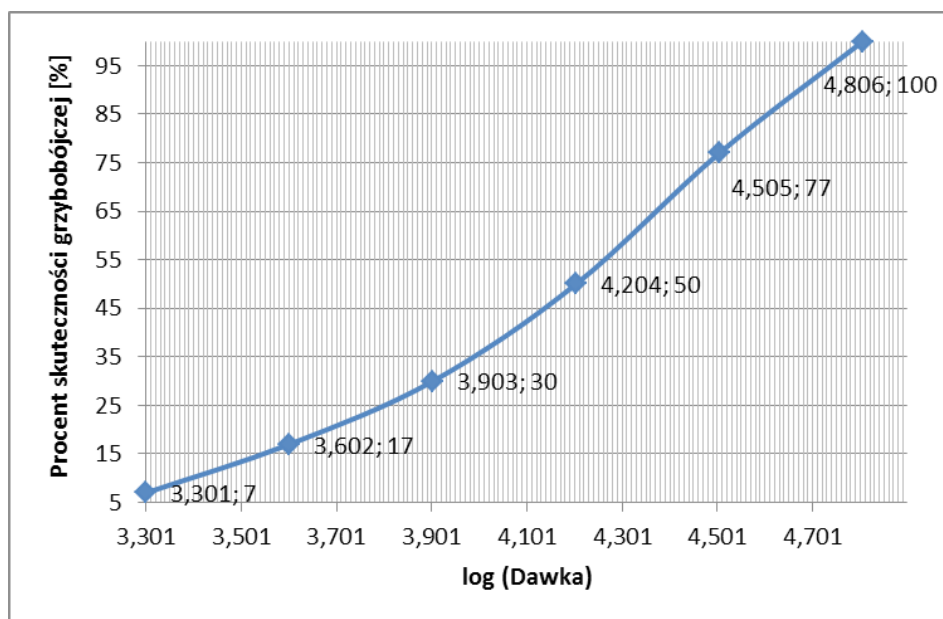
Tabela 3. Aktywność grzybobójcza badanej substancji

Źródło: opracowanie własne

<sup>12</sup> Agnieszka Bangrowska: The use of tebuconazole as a fungicide to protect the library. *Visnyk of the Lviv University. Series Bibliol. Libr. Stud. Inform. Techn.* 2016 T. 11 s. 54-59



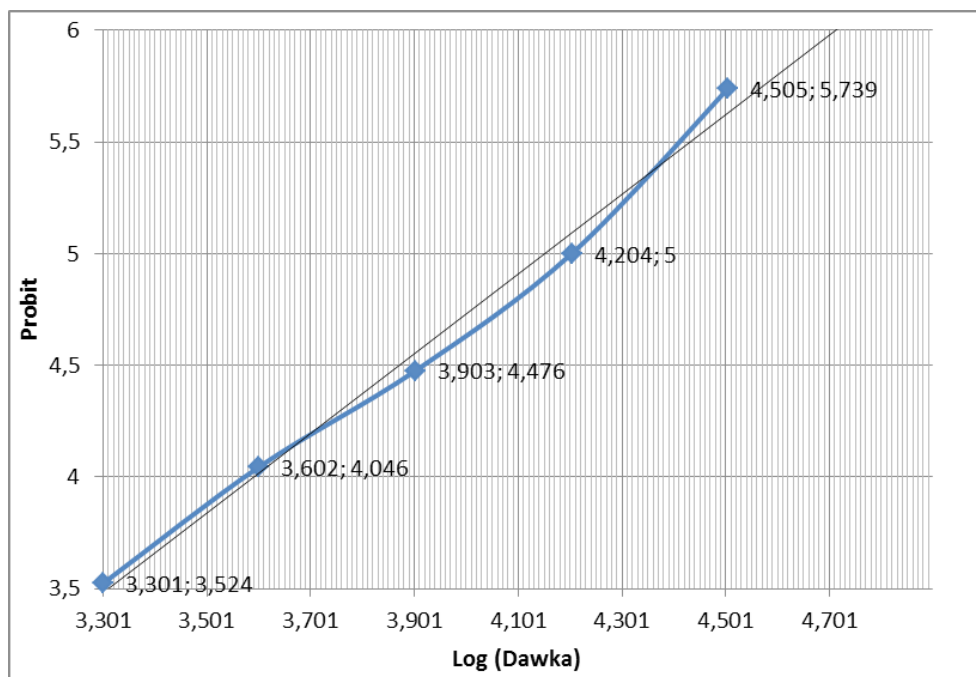
Dynamikę wzrostu grzyba testowego określono poprzez pomiar średnicy strefy wzrostu w próbce badanej i kontrolnej w milimetrach, a jego miarą ilościową jest stosunek różnicy strefy wzrostu z próbki kontrolnej i badanej do średnicy wzrostu w próbce kontrolnej wyrażony w procentach. Do wyznaczenia współczynnika  $LD_{50}$  wykorzystano metodę graficzną Lietchfielda i Wilcoxona<sup>13</sup> dla uproszczonej funkcji logarymiczno-probitowej, ekstrapolując dawkę z punktu na krzywej na poziomie 50% skuteczności. Zależność skuteczności działania epoksykonazolu od zastosowanej dawki przedstawiono na Rys. 3. i Rys. 4.



Rys. 3. Zależność skuteczności działania epoksykonazolu od zastosowanej dawki  
Źródło: opracowanie własne

Korzystając z prezentowanego wykresu odczytano wartość dawki w postaci logarytmicznej, dla której 50% populacji uległo zniszczeniu. Wynosi ona 4,204 i odpowiada stężeniu  $16,0 \times 10^3$  ng/cm<sup>3</sup> pożywki, która jest naszym wyznaczonym współczynnikiem  $LD_{50}$ . Taką dawkę tebukonazolu w 100 cm<sup>3</sup> pożywki uzyskać można, wprowadzając do niej 1 cm<sup>3</sup> roztworu tej substancji w izopropanolu. o stężeniu rzędu 0,2%. Ta wyzna-

<sup>13</sup> Jonh Lietchfield, Frank Wilcoxon: A simlified method of evaluating dose – effect experiments. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. 1949 T. 96 s. 99-113



Rys. 4. Wykres funkcji lagarytmiczno-probitowej  
Źródło: opracowanie własne

czona wartość jest podstawą do dalszych badań nad skutecznością działania epoksykonazolu i jego pochodnych w roztworze izopropanolu jako cieczy roboczej do opryskowej lub kontaktowej metody zabezpieczania powierzchni materiału bibliotecznego<sup>14</sup>.

### Dezynfekcja

W oparciu o uzyskaną informację przystąpiłam do dezynfekcji zbioru metodą przekładek z bibuły nasyconych 0,2% izopropanolowym roztworem epoksykonazolu. Przekładki umieszczałam co 20 kartek. Obiekt z przekładkami przechowywałam w szczelnej torbie foliowej w temperaturze pokojowej przez okres 7 dni.

### Wynik doświadczenia

Po przeprowadzonej dezynfekcji zmierzyłam pH wynosiło ono około 6,8. Zbiór trafił do Biblioteki. Po miesiącu ponownie wykonano ocenę mikrobiologiczną jak wyżej. Po upływie 14 dni nie stwierdzono wzrostu grzybni ani zmiany pH. Roztwór izopro-

<sup>14</sup> Agnieszka Bangrowska: Wprowadzenie nowej generacji biocydów jako środków chemicznych do dezynfekcji zabytkowej kolekcji biblioteczej. *Biblioteka Nostra* 2017 T. 1 z 47 s. 114-124

panolowy epoksykonazolu należy uznać za skuteczny, bezpieczny dla człowieka, środowiska i obiektu środek chemiczny, który powinien zostać wdrożony do dezynfekcji przez inne ośrodki badawcze.

### **Wnioski**

Epoksykonazol okazał się skuteczny związkiem z grupy fungicydów w ochronie zabytkowego materiału bibliotecznego. Wybór tej substancji wynika nie tylko z jego aktywności biologicznej, ale i stabilności fizykochemicznej oraz faktu, że utrzymuje pH papieru na stałym poziomie nie zakwasza papieru. Badania potwierdziły jego zastosowanie jako środka dezynfekcyjnego do pojedynczych unikatowych obiektów bibliotecznych.

Należy podkreślić, iż badania w artykule zostały odniesione tylko do jednego gatunku grzyba pleśniowego jednak badania przeprowadziłam i otrzymałam wyniki do wszystkich pięciu gatunków grzybów.

Izopropanolowy roztwór epoksykonazolu o wyznaczonym stężeniu jest skutecznym środkiem do dezynfekcji zbiorów bibliotecznych zainfekowanych różnymi gatunkami grzybní. Związek ten powinien odegrać bardzo istotną rolę w ochronie zbiorów bibliotecznych. Zastosowanie nowoczesnych systemów dezynfekcji jest ważnym elementem profesjonalnej opieki nad zbiorami, z uwagi na fakt, że wiele gatunków grzybów uodporniło się na obecnie stosowane środki chemiczne.